

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-31408

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 4/02	C			
4/04	A			
4/58				
4/62	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平7-114688	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成7年(1995)5月12日	(72)発明者	長谷川 正樹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平6-99989	(72)発明者	美藤 靖彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32)優先日	平6(1994)5月13日	(72)発明者	伊藤 修二 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 東島 隆治 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質リチウム二次電池用正極およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 高容量で、保存による劣化の少ない非水電解質二次電池用正極を提供する。

【構成】 式 $L_{1-x} A_1 - y M_1 O_2$ (AはMn, CoまたはおよびNi、MはB, Mg, Caなど、 $0.05 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$) で表される化合物を正極活性質、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド単位を含む共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、およびトリフルオロプロピルメチルシロキサン単位を含む重合体よりなる群から選ばれる接着剤、導電剤、および前記接着剤を分散もしくは溶解する有機溶媒からペースト状活性質混合物を調製し、これを集電体に塗着し、乾燥して正極を製造する。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (AはMn, CoおよびNiよりなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素、MはB, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, YおよびRhよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、 $0.05 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$) で表される化合物からなる正極活物質、結着剤、導電剤および集電体からなり、前記結着剤が、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位からなる共重合体、ビニリデンフルオライド単位を含む共重合体、プロピレン単位とテトラフルオロエチレン単位を含む共重合体、およびトリフルオロプロピルメチルシロキサン単位を含む重合体よりなる群から選ばれる重合体である非水電解質リチウム二次電池用正極。

【請求項2】 ビニリデンフルオライド単位を含む共重合体が、ビニリデンフルオライド単位とヘキサフルオロプロピレン単位を含む共重合体、ビニリデンフルオライド単位とペンタフルオロプロピレン単位を含む共重合体、ビニリデンフロライド単位とクロロトリフルオロエチレン単位を含む共重合体、ビニリデンフルオライド単位とヘキサフルオロプロピレン単位とテトラフルオロエチレン単位を含む共重合体、ビニリデンフルオライド単位とペンタフルオロプロピレン単位とテトラフルオロエチレン単位を含む共重合体およびビニリデンフルオライド単位とパーフルオロメチルビニルエーテル単位とテトラフルオロエチレン単位を含む共重合体よりなる群から選ばれるエラストマーである請求項1記載の非水電解質リチウム二次電池用正極。

【請求項3】 式 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (AはMn, CoおよびNiよりなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素、MはB, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, YおよびRhよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、 $0.05 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$) で表される化合物からなる正極活物質、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位からなる共重合体、ビニリデンフルオライド単位を含む共重合体、プロピレン単位とテトラフルオロエチレン単位を含む共重合体、およびトリフルオロプロピルメチルシロキサン単位を含む重合体よりなる群から選ばれる結着剤、導電剤、および前記結着剤を分散もしくは溶解する有機溶媒からペースト状活物質混合物を調製する工程、および前記ペースト状活物質混合物を集電体に塗着し、乾燥する工程を含む非水電解質リチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項4】 式 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (AはMn, CoおよびNiよりなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素、MはB, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, YおよびRhよりなる群から選ばれる少

n, Nb, Mo, W, YおよびRhよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、 $0.05 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$) で表される化合物からなる正極活物質、テトラフルオロエチレンーへキサフルオロプロピレン共重合体からなる結着剤、導電剤、および前記結着剤を分散させる有機溶媒からペースト状活物質混合物を調製する工程、および前記ペースト状活物質混合物を集電体に塗着し、乾燥する工程を含む非水電解質リチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項5】 式 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (AはMn, CoおよびNiよりなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素、MはB, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, YおよびRhよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、 $0.05 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$) で表される化合物からなる正極活物質、ビニリデンフルオライド単位を含む共重合体、プロピレン単位とテトラフルオロエチレン単位を含む共重合体、およびトリフルオロプロピルメチルシロキサン単位を含む重合体よりなる群から選ばれる重合体よりなる群から選ばれる結着剤、前記結着剤の架橋剤、導電剤、および前記結着剤を溶解する有機溶媒からペースト状活物質混合物を調製する工程、および前記ペースト状活物質混合物を集電体に塗着し、加熱することにより前記結着剤を架橋させる工程を含む非水電解質リチウム二次電池用正極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解質リチウム二次電池用正極およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウムまたはリチウム化合物を負極とする非水電解質二次電池は、高電圧で高エネルギー密度が期待され、盛んに研究が行われている。これまで非水電解質二次電池の正極活物質として、 Li_1CoO_2 、 $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_1FeO_2 、 Li_1NiO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 などの遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物が提案されている。これらは層状もしくはトンネル構造を有し、リチウムイオンが出入りできる結晶構造を持っている。特に、 Li_1CoO_2 (以降 LiCoO_2 と記す) や Li_1NiO_2 (以降 LiNiO_2 と記す)、 Li_1MnO_2 (以降 LiMnO_2 と記す)、 $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$ (以降 LiMn_2O_4 と記す) は4V級の非水電解質リチウム二次電池用正極活物質として注目されている。これらの中でも LiCoO_2 は、特性的に最も有望な正極活物質である。また、コバルトが高価な元素であることから、より安価で安定した供給が可能な LiNiO_2 も大きく期待されている。 LiNiO_2 は、 LiCoO_2 と同様の組成、構造を有しており、リチウム二次電池用正極活物質として高容量、高電圧を有する材料であり、近年の研究により、合成方法

等に改良が加えられ、 LiCoO_2 を上回る高容量が得られるようになっている。 LiMn_2O_4 も容量が若干小さいが優れた特性を有する材料である。また、 LiMnO_2 に関しても実用化に向け数多くの研究がなされている。

【0003】一方、この種活物質を用いた正極を作製する際に用いられる接着剤としては、化学的に不活性で有機電解液に対しても安定であることが必要であり、式1に構造式を示すポリテトラフルオロエチレンが化学的に不活性で安定性の高い樹脂であるため広く用いられている。

【0004】

【化1】



【0005】電極作製の方法としては、樹脂粉末を水に分散させたディスページョン、活物質材料および導電剤等を混合してペースト状とし、集電板等に塗着して電極を作製する方法、または、接着剤の粉末、活物質材料および導電剤等を乾式で混合し、加圧成型する方法がとられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらのリチウムと遷移金属を含む複合酸化物を正極活物質としてリチウム二次電池用の正極を作製する場合、用いる接着剤の種類、あるいは電極作製の際に活物質、接着剤、導電剤等の電極構成材料を混合、分散させるための分散媒の種類などの電極作製の条件によって、得られる電極の特性が大きく影響を受けるといった問題点があった。

【0007】特に、 LiNiO_2 を活物質とする正極は、用いる接着剤や電極作製時の分散媒によって、その特性が大きく異なる。その原因の1つは、 LiNiO_2 は水との反応性が高いことである。すなわち、 LiNiO_2 は、水分の存在下においては、プロトンとリチウムイオンとのイオン交換反応が容易に起こり、これによって容量の低下を招くのである。従って、水を分散媒とするディスページョンを用いる製造方法によると、容量を低下させてしまうことになる。また、乾式で電極を作製した場合には、電極構成材料の分散を十分に行うことができず、やはり高容量を得ることができない。本発明は、このような問題点を解決し、優れた特性を有するリチウム二次電池用正極を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解質リチウム二次電池用正極は、式 $\text{Li}_x\text{A}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (A は Mn , Co および Ni よりなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素、 M は B , Mg , Ca , Sr , Ba , Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Al , In , Nb , Mo , W , Y および Rh よりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、 $0.05 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$) で表される化合物からなる正極活物質、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位からなる共重合体、ビニリデンフルオライド単位を含む共重合体、プロピレン単位とテトラフルオロエチレン単位を含む共重合体、およびトリフルオロプロピルメチルシロキサン単位を含む重合体よりなる群から選ばれる重合体を用いる。

1. 1, $0 \leq y \leq 0.5$) で表される化合物からなる正極活物質、接着剤、導電剤および集電体からなり、前記接着剤として、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位からなる共重合体、ビニリデンフルオライド単位を含む共重合体、プロピレン単位とテトラフルオロエチレン単位を含む共重合体、およびトリフルオロプロピルメチルシロキサン単位を含む重合体よりなる群から選ばれる重合体を用いる。

【0009】ここで、前記のビニリデンフルオライド単位を含む共重合体としては、ビニリデンフルオライド単位とヘキサフルオロプロピレン単位を含む共重合体、ビニリデンフルオライド単位とベンタフルオロプロピレン単位を含む共重合体、ビニリデンフルオライド単位とクロロトリフルオロエチレン単位を含む共重合体、ビニリデンフルオライド単位とヘキサフルオロプロピレン単位とテトラフルオロエチレン単位を含む共重合体、ビニリデンフルオライド単位とベンタフルオロプロピレン単位とテトラフルオロエチレン単位を含む共重合体およびビニリデンフルオライド単位とペーフルオロメチルビニルエーテル単位とテトラフルオロエチレン単位を含む共重合体よりなる群から選ばれる共重合体が好ましく用いられる。前記のビニリデンフルオライド単位を含む共重合体は、エラストマー(フッ素ゴム)であり、できあがりの電極においては、架橋されていることが好ましい。

【0010】本発明の非水電解質リチウム二次電池用正極の製造方法は、式 $\text{Li}_x\text{A}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (A は Mn , Co および Ni よりなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素、 M は B , Mg , Ca , Sr , Ba , Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Al , In , Nb , Mo , W , Y および Rh よりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、 $0.05 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$) で表される化合物からなる正極活物質、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位からなる共重合体、ビニリデンフルオライド単位を含む共重合体、プロピレン単位とテトラフルオロエチレン単位を含む共重合体、およびトリフルオロプロピルメチルシロキサン単位を含む重合体よりなる群から選ばれる重合体からなる接着剤、導電剤、および有機溶媒からペースト状活物質混合物を調製する工程、および前記ペースト状活物質混合物を集電体に塗着し、乾燥する工程を含むものである。

【0011】ここで、接着剤にテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を用いる場合は、これを分散させる有機溶媒を用いてペースト状活物質混合物を調製するのがよい。また、接着剤にビニリデンフルオライド単位を含む共重合体、プロピレン単位とテトラフルオロエチレン単位を含む共重合体、およびトリフルオロプロピルメチルシロキサン単位を含む重合体よりなる群から選ばれる重合体を用いる場合は、接着剤の架橋剤を加え、接着剤を溶解する有機溶媒を用いてペース

5

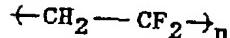
ト状活物質混合物を調製し、ペースト状活物質混合物を集電体に塗着した後、加熱により前記結着剤を架橋させるのが好ましい。

【0012】

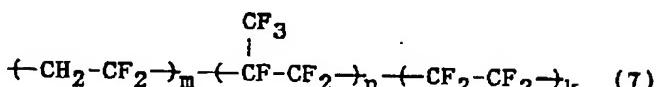
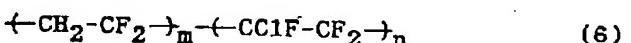
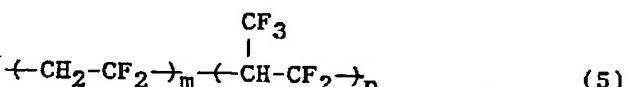
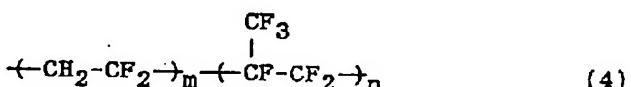
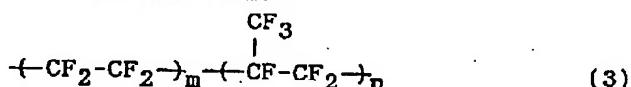
【作用】本発明は、正極活物質、特にLiNiO₂を用いて電極を作製する際の結着剤およびその分散媒について種々検討した結果に基づくものである。すなわち、前記のようにポリテトラフルオロエチレンの水性ディスパージョンを用いると、活物質が水により劣化するところから、有機溶媒に分散させたディスパージョンを用いることを試みた。ところが、ポリテトラフルオロエチレンの中でも結着剤として用いることが可能な、十分な結着力を有する高重合度のものは、有機溶媒に分散させたディスパージョンの形成が困難である。そこで、一部の有機溶媒に溶解させることのできるフッ素系の樹脂である、式2に構造式を示すポリビニリデンフルオライドを結着剤として、非水系で電極を作製した。すなわち、ポリビニリデンフルオライドを、その有機溶媒とともに活物質、および導電剤と混合してペースト状混合物を調製し、このペースト状混合物を集電体に塗着する方法により極板を作製した。

【0013】

【化2】



【0014】その結果、LiCoO₂を上回る高容量を有する正極を得ることが可能となった。しかしながら、上述の方法で作製した、LiNiO₂を活物質とする正極を用いて非水電解質リチウム二次電池を構成し、充放*



【0017】

6

*電特性試験を行うと、初期容量は非常に優れているが、保存特性等に問題のあることがわかった。充放電試験をした電池の分析、および電池構成成分の反応性の評価から、結着剤として用いているポリビニリデンフルオライドが電解液の有機溶媒により膨潤、溶解し、なおかつ電解質塩と反応していることが原因の一つであると考えられる。

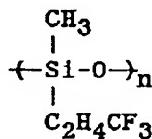
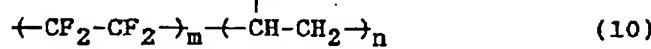
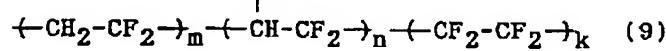
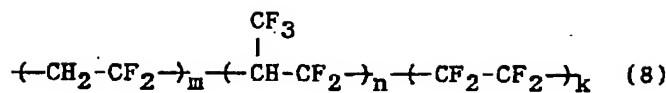
【0015】そこで、ビニリデンフルオライド重合体よりも有機電解液に対して不活性であり、なおかつ、非水系で極板作製のできる結着剤として、以下に挙げるフッ素樹脂またはエラストマー（フッ素ゴム）を用いることにより、高性能なりチウム二次電池用正極を作製することが可能となった。式3に示すテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、式4のビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、式5のビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン共重合体、式6のビニリデンフルオライド-クロロトリフルオロエチレン共重合体、式7のビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、式8のビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン-テロラフルオロエチレン共重合体、式9のビニリデンフルオライド-バーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、式10のテトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体、および式11のトリフルオロプロピルメチルシロキサン重合体である。

【0016】

【化3】

7

8



(11)

【0018】前記各共重合体の構成単位の配列に関しては、特に規定しないが、配合比率については以下に記述する範囲が好ましい。すなわち、テトラフルオロエチレン一ヘキサフルオロプロピレン共重合体ではテトラフルオロエチレン単位が30~60モル%、ビニリデンフルオライド一ヘキサフルオロプロピレン共重合体、およびビニリデンフルオライド一ベンタフルオロプロピレン共重合体ではビニリデンフルオライド単位が50~85モル%、ビニリデンフルオライド一クロロトリフルオロエチレン共重合体ではビニリデンフルオライド単位が50~75モル%、ビニリデンフルオライド一ヘキサフルオロプロピレン一テトラフルオロエチレン共重合体、およびビニリデンフルオライド一ベンタフルオロプロピレン一テロラフルオロエチレン共重合体ではビニリデンフルオライド単位が20~50モル%で、テトラフルオロエチレン単位が30モル%以下、ビニリデンフルオライド一バーフルオロメチルビニルエーテル一テトラフルオロエチレン共重合体ではビニリデンフルオライド単位が10~50モル%で、テトラフルオロエチレン単位が35モル%以下、テトラフルオロエチレン一プロピレン共重合体ではテトラフルオロエチレン単位が30~60モル%である。

【0019】テトラフルオロエチレン一ヘキサフルオロプロピレン共重合体は、有機溶媒に分散させたディスパージョンを形成することができ、これを用いることで水を一切用いない非水系で電極を作製することができる。また、特性的にもポリテトラフルオロエチレンと同様に化学的に安定であり、リチウム二次電池用正極の結着剤として十分に優れた特性を有している。また、フッ素系エラストマー（フッ素ゴム）の場合も一部の有機溶媒に溶解し非水系で電極を作製することができ、また、架橋反応により耐溶媒性や耐熱性等の特性が強化され、化学的にも十分に安定である。なおかつ、LiNiO₂を正

20 極活物質として用いた場合の問題点の一つとして挙げられているサイクル特性を改善することもできる。すなわち、フッ素系エラストマー（フッ素ゴム）を結着剤として用いた場合には、その弾性により充放電にともなう活物質の体積変化を原因とする活物質粒子自身や電極の崩れを抑制し、サイクル特性を向上させることができる。

【0020】また、本発明は、LiCO₂やLiMn₂O₄系の化合物を活物質とする電極に適用した場合にも効果が得られる。これらの化合物を活物質とする電極を作製するには、従来はポリテトラフルオロエチレンの水性ディスパージョンを用いて活物質混合物のペーストを調製していた。その場合、活物質合成時に活物質中に混入する未反応の残留リチウム塩の影響で、ペーストのpH値が大きくなる。そのため集電板が腐食し、電極作製に支障をきたす不都合があった。この問題を解決するために、活物質の合成条件を改良して未反応リチウム塩の混入を抑制したり、電極作製前に活物質粉末を水で洗浄し残留リチウム塩を除去する等の対策が取られている。しかし、これらの方法によると、活物質合成のための出発原料の品質の変化等に大きく影響され、安定して優れた特性の電極を得るのが容易でなかったり、作業に非常に手間がかからってしまうといった問題を有している。従って、本発明によれば、LiCO₂やLiMn₂O₄を正極活物質として用いる場合にも、残留リチウム塩の溶解にともなうpH値の増大による集電板の腐食等の問題がなく、活物質合成の条件の影響を受けることなく安定して高性能な電極を容易に得ることが可能となる。また、LiNiO₂の場合と同様にフッ素系エラストマー（フッ素ゴム）を用いた場合にはサイクル特性にも優れている。

【0021】以上のように、テトラフルオロエチレン一ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド一ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデ

9

ンフルオライドーペンタフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライドークロロトリフルオロエチレン共重合体、ビニリデンフルオライドーへキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、ビニリデンフルオライドーペンタフルオロプロピレンーテロラフルオロエチレン共重合体、ビニリデンフルオライドーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーブロピレン共重合体、トリフルオロプロピルメチルシロキサン重合体を結着剤として用いることで優れた特性を有するリチウム二次電池用正極を得ることができる。

【0022】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【実施例1】本実施例では、正極活物質としてLiNiO₂を用い、結着剤としてのテトラフルオロエチレンーへキサフルオロプロピレン共重合体を有機溶媒に分散させたディスパージョンを用いて正極を作製した例について説明する。まず、LiNiO₂粉末と導電剤としてのアセチレンブラックとを重量比で100:3となるように混合し、さらに、テトラフルオロエチレンーへキサフルオロプロピレン共重合体粉末をキシリソとシクロヘキサンの混合溶媒に分散させたディスパージョンを固形分(共重合体)の重量が、LiNiO₂粉末と導電剤と結着剤の重量比で100:3:4となるように加え、十分に混合して正極合剤ペーストを得た。得られた合剤ペーストをアルミニウム箔による集電板に塗着したのち、十分に乾燥し、さらに350°Cで1時間加熱処理をした。これを、2トン/cm²で圧延し、10mm角に切り抜いて正極板を得た。この正極板の正極合剤の重量は20mgであった。

【0023】以上のようにして作製した正極板を用いて組み立てた電池の縦断面図を図1に示す。集電体8を有する正極1は、ケース2の中央に配置しており、正極1上には、セバレータ3としての多孔性ポリプロピレンフィルムが配置している。負極4は、炭素材料粉末とスチレンブタジエンゴム(SBR)ラテックスを固形分の重量比が100:2となるように混合したペーストを銅箔集電板6上に塗着して形成した炭素電極である。非水電解液として、1モル/1の六フッ化リン酸リチウムをエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの容積比1:1の混合溶媒に溶解したもの用いた。この電解液をケース内のセバレータ3上、および封口板7に組み込んだ負極4上に加えた後、ガスケット5を装着した封口板7とケース2を組み合わせて密封電池を構成した。この電池は、正極に対し負極の容量が十分に大きな容量となるように負極容量を設定してあるため、正極容量規制となる。この電池を電池Aとする。

【0024】また、比較例として、結着剤としてポリビ

10

ニリデンフルオライドを用い、これを溶解する溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミドを用いた非水系の合剤ペーストを調製した。この他は上記と同様にして正極を作製した。この正極を用いた電池を電池Bとする。また、結着剤をポリテトラフルオロエチレンとし、その水性ディスパージョンを用いて同様に正極を作製した。この正極を用いた電池を電池Cとする。以上の様にしてそれぞれ10個の電池を作製し、その高温保存特性の比較を行った。充放電の条件は、0.5mAの定電流で電圧範囲3.0V~4.2Vの電圧規制とした。また、高温保存の条件は2サイクル目の充電状態で60°C、20日間の保存を行った。表1にそれぞれの保存直前の容量、保存直後の電圧と容量維持率および保存後2サイクル目の容量維持率の平均値を示す。

【0025】

【表1】

電池	保存直前 容量 (mAh)	保存直後 電池電圧 (V)	保存直後 容量維持率 (%)	保存後2サイクル 目容量維持率 (%)
A	3.92	3.9	53	92
B	3.90	0.1	0	41
C	2.87	3.4	27	79

【0026】表1に示すように、保存直前の容量は電池Aが3.92mAh、電池Bが3.90mAhと共にほぼ同等の値であるが、電池Cでは2.87mAh/gと低い容量しか得られなかった。保存直後の電圧をみると、電池Bでは0.1Vまで低下してしまっており、保存後2サイクル目の容量維持率も41%まで低下してしまった。これに対し、電池Aでは保存直後の電圧が3.9V、容量維持率が53%、保存後2サイクル目では容量維持率が92%であり、高温保存特性が改善されていることがわかる。電池Cでも結着剤の化学的安定性が高いため、保存後2サイクル目の容量維持率は79%と極端な容量低下はないが、やはり電池Aよりも劣っており、また、絶対的な容量も小さくなっている。

【0027】【実施例2】本実施例では、正極活物質としてLiNiO₂を用い、結着剤として各種フッ素系エラストマーを用いて正極を作製した例について説明する。結着剤にビニリデンフルオライド共重合体系のエラストマーを用いた場合には、まず、LiNiO₂粉末と導電剤としてのアセチレンブラックを重量比で100:3となるように混合し、さらに、溶媒としてメチルイソブチルケトンを用いて共重合体を溶解した溶液を固形分の重量が、LiNiO₂粉末と導電剤と結着剤の重量比

で100:3:4となるように加え、十分に混合し、さらに、架橋剤を添加し、混合して正極合剤ペーストを得た。得られた合剤ペーストをアルミニウム箔よりもなる集電板に塗着したのち、150℃で加熱し、さらに十分に乾燥を行った。これを、2トン/cm²で圧延し、10mm角に切り抜いて正極板を得た。この電極の正極合剤の重量は20mgであった。

【0028】結着剤にテトラフルオロエチレンーブロビレン共重合体エラストマーを用いた場合には、テトラヒドロフランを溶媒として用い、また結着剤にトリフルオロプロピルメチルシロキサン重合体エラストマーを用いた場合にはメチルイソブチルケトンを溶媒として用いた。このように、結着剤と溶媒を変えた他はビニリデンフルオライド共重合体系のエラストマーを用いた場合と同様の方法で正極を作製した。

【0029】以上のように作製した電極を用いて実施例1と同様の方法で電池を組み立てた。正極の結着剤としてビニリデンフルオライド一ヘキサフルオロプロビレン共重合体を用いた電池を電池D2、ビニリデンフルオライド一ベンタフルオロプロビレン共重合体を用いた電池を電池E2、ビニリデンフルオライド一クロロトリフルオロエチレン共重合体を用いた電池を電池F2、ビニリデンフルオライド一ヘキサフルオロプロビレン一テトラフルオロエチレン共重合体を用いた電池を電池G2、ビニリデンフルオライド一ベンタフルオロプロビレン一テトラフルオロエチレン共重合体を用いた電池を電池H2、ビニリデンフルオライド一バーフルオロメチルビニルエーテル一テトラフルオロエチレン共重合体を用いた電池を電池I2、テトラフルオロエチレンーブロビレン共重合体を用いた電池を電池J2、トリフルオロプロピルメチルシロキサン重合体を用いた電池を電池K2とする。また、実施例2においても実施例1で示した電池B、電池Cを比較例とする。以上の様にしてそれぞれ10個の電池を作製し、その高温保存特性の比較を行った。充放電の条件は、0.5mAの定電流で電圧範囲3.0V~4.2Vの電圧規制とした。また、高温保存の条件は2サイクル目の充電状態で60℃、20日間の保存を行った。表2にそれぞれの保存直前の容量、保存直後の電圧と容量維持率および保存後2サイクル目の容量維持率の平均値を示す。

【0030】

【表2】

電池	保存直前容量 (mA h)	保存直後電池電圧 (V)	保存直後容量維持率 (%)	保存後2サイクル目容量維持率 (%)
B	3.90	0.1	0	41
D2	3.91	3.9	53	91
E2	3.91	3.8	51	90
F2	3.90	3.8	53	91
G2	3.91	3.9	55	92
H2	3.91	3.9	55	92
I2	3.90	3.8	51	90
J2	3.91	3.9	55	92
K2	3.90	3.8	50	90

【0031】表2に示すように、保存直前の容量はいずれもほぼ同等の値である。しかし、保存後の特性については、電池Bでは、保存直後の電圧が0.1Vまで低下し、保存直後の容量が0、保存後2サイクル目でも保存前にに対し41%の容量維持率である。これに対し、本発明の電池では、いずれも保存直後の電圧が3.8V以上、容量維持率が50%以上、保存後2サイクル目では容量維持率も90%以上であり、高温保存特性が改善されていることがわかる。次に、上記と同様にして、2サイクル目の充電状態で85℃で3日間保存した後、特性を測定した。その結果を表3に示す。

【0032】

【表3】

電池	保存直前容量 (mA h)	保存直後電池電圧 (V)	保存直後容量維持率 (%)	保存後2サイクル目容量維持率 (%)
B	3.90	0.07	0	22
D2	3.91	3.8	51	89
E2	3.91	3.7	49	82
F2	3.90	3.6	38	73
G2	3.91	3.8	51	89
H2	3.91	3.7	49	83
I2	3.90	3.7	38	69
J2	3.91	3.8	51	89
K2	3.90	3.6	31	65

【0033】表3から明らかなように、上記より過酷な条件で保存した場合は、電池D2、G2およびJ2が最も良く、次に電池E2、H2が良い。以上の結果から、フッ素系エラストマーの中では、ビニリデンフルオライド一ヘキサフルオロプロビレン共重合体、ビニリデンフルオライド一ヘキサフルオロプロビレン一テトラフルオロエチレン共重合体、およびテトラフルオロエチレン一プロビレン共重合体が特に好ましいものである。

【0034】また、同様にして新たに各10個ずつの電池を作製しサイクル特性の比較を行った。表4に各電池の50サイクル目の容量維持率の平均値を示す。表4か

13

ら、フッ素系エラストマーを結着剤として用いた本発明の電池は、比較例の電池に比べ容量の劣化が小さく、サイクル特性が向上していることがわかる。

【0035】

【表4】

電池	初期容量 (m A h)	50サイクル目 容量維持率 (%)
A	3.92	82
B	3.90	76
C	3.87	81
D 2	3.91	90
E 2	3.91	90
F 2	8.90	90
G 2	3.91	91
H 2	3.91	91
I 2	3.90	90
J 2	3.91	91
K 2	3.90	90

【0036】【実施例3】本実施例では、正極活物質としてLiMn₂O₄を用い、結着剤としてフッ素系エラストマーを用いて正極を作製した例について説明する。結着剤にビニリデンフルオライド共重合体系のエラストマーを用いた場合には、まず、LiMn₂O₄粉末と導電剤としてのアセチレンブラックを重量比で100:3となるように混合し、さらに、溶媒としてメチルイソブチルケトンを用いて共重合体を溶解した溶液を固形分の重量が、LiMn₂O₄粉末と導電剤と結着剤の重量比で100:3:4となるように加え、十分に混合し、さらに、架橋剤を添加し、混合して正極合剤ペーストを得た。得られた合剤ペーストをアルミニウム箔集電板に塗着したのち、150℃で加熱し、さらに十分に乾燥した。これを、2トン/cm²で圧延し、10mm角に切り抜いて正極板を得た。この電極の正極合剤の重量は20mgであった。結着剤にテトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体エラストマーおよびトリフルオロプロピルメチルシロキサン重合体エラストマーを用いた場合には、テトラヒドロフランを溶媒として用いた。このように、結着剤と溶媒を変えた他はビニリデンフルオライド共重合体系のエラストマーを用いた場合と同様の方法で正極を作製した。

【0037】以上のように作製した電極を用いて実施例1と同様の方法で電池を製造した。結着剤としてビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を用いた電池を電池D 3、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン共重合体を用いた電池を電池E 3、ビニリデンフルオライド-クロロトリフルオロエチレン共重合体を用いた電池を電池F 3、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロ

10

エチレン共重合体を用いた電池を電池G 3、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体を用いた電池を電池H 3、ビニリデンフルオライド-バーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体を用いた電池を電池I 3、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体を用いた電池を電池J 3、トリフルオロプロピルメチルシロキサン重合体を用いた電池を電池K 3とする。また、比較例として、結着剤にポリテトラフルオロエチレンの水性ディスパージョンを用いた他は上記と同様にして正極を作製した。この電極を用いた電池を電池Lとする。

【0038】以上のようにしてそれぞれ10個の電池を作製し、それぞれのサイクル特性の比較を行った。充放電の条件は、0.5mAの定電流で電圧範囲3.0V~4.2Vの電圧規制とした。表5にそれぞれの初期容量と50サイクル目の容量維持率の平均値を示す。表5に示す様に、正極の結着剤としてフッ素系エラストマーを用いた本発明の電池は、比較例のポリテトラフルオロエチレンを用いた電池よりも50サイクル目における容量劣化が小さく、サイクル特性が改善されている。

20

【0039】

【表5】

電池	初期容量 (m A h)	50サイクル目 容量維持率 (%)
D 3	2.21	87
E 3	2.21	86
F 3	2.20	86
G 3	2.21	87
H 3	2.20	87
I 3	2.20	86
J 3	2.21	87
K 3	2.20	86
L	2.20	71

30

【0040】【実施例4】本実施例では、正極活物質としてLiCoO₂を用い、結着剤としてテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体およびフッ素系エラストマーの1つであるビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を用い、それぞれ有機溶媒と組み合わせて正極を作製した例について説明する。まず、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を用いた場合は実施例1と同様の方法で、またビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を用いた場合は実施例2と同様の方法で正極を作製した。ただし、正極活物質には表6に示す3種類の出発原料の組合せで合成したLiCoO₂を用いた。焼成の温度はいずれも900℃とした。

【0041】

【表6】

	C o 原料	C o / L i 混合比	L i 原料
活物質 1	特級 C o ₃ O ₄	1. 0 4	特級 L i ₂ C O ₃
活物質 2	1 級 C o ₃ O ₄	1. 0 4	特級 L i ₂ C O ₃
活物質 3	特級 C o ₃ O ₄	1. 0 0	特級 L i ₂ C O ₃

【0042】また、比較例として、結着剤にポリテトラフルオロエチレンの水性ディスパージョンを用いて正極を作製した。表7に、各々50枚ずつの極板を作製した*

*時の各極板の塗着不良発生率を示す。

【0043】

【表7】

	極板塗着不良発生率 (%)		
	活物質 1	活物質 2	活物質 3
四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体	0	1	2
フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体	0	2	2
ポリ四フッ化エチレン (水系ディスパージョン)	1	48	98

【0044】結着剤にテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を用いた場合は、正極活物質1、2、3のいずれを用いた場合でも不良の発生率は2%以下であり、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を用いた場合も同様であった。比較例の場合には、活物質1を用いた極板は不良の発生率は2%であるが、活物質2、3ではそれぞれ48%、※

※98%と高い値を示している。さらに、表8に各活物質を用いた場合の各々の正極を用いた電池の初期容量と50サイクル目の容量維持率を示す。電池の作製方法は実施例1と同様である。充放電の条件は、0.5mAの定電流で電圧範囲3.0V~4.1Vの電圧規制とした。

【0045】

【表8】

	初期容量 (mA h) (50サイクル目容量維持率)		
	活物質 1	活物質 2	活物質 3
四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体	2.36 (98%)	2.35 (98%)	2.34 (98%)
フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体	2.36 (99%)	2.34 (99%)	2.34 (99%)
ポリ四フッ化エチレン (水系ディスパージョン)	2.34 (96%)	2.21 (87%)	1.99 (51%)

【0046】表8に示すように、いずれの結着剤を用いた場合でも、正極作製時の不良発生率の低いものについては、ほぼ同等の特性を得ることができる。そして、不良発生率の高いものは特性的にも劣っている。また、50サイクル目の容量維持率は、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を結着剤として用いた場合が最もよく、サイクル特性も向上していることがわかる。このように、L iC oO₂を正極活物質として用いる場合、非水系で極板を作製することで残留リチウム塩の影響がなく、用いるL iC oO₂の純度等の状態にかかわらず塗着不良の発生率を低く抑え、すぐれた特性の電極を安定して得ることができる。また、L iC oO₂の純度に大きな影響を与える合成材料等の品質の

管理も容易になる。

【0047】このことは、L iC oO₂に限らず、正極40活物質としてL iN iO₂、L iM nO₂、L iM n₂O₄等をはじめとするリチウム含有酸化物を用いた場合にも同様に有効であり、残留リチウム塩による影響を抑制することができる。また、フッ素系エラストマーとしてビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を用いたが、ビニリデンフルオライド-ベンタフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド-クロロトリフルオロエチレン共重合体、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ビニリデンフルオライド-ベンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ビ

17

ニリデンフルオライドーパーフルオロメチルピニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンープロピレン共重合体、トリフルオロプロピルメチルシロキサン重合体を用いても有機溶媒でペースト状とすれば同様の効果が得られる。

【0048】以上の実施例2、3および4で用いたフッ素系エラストマーはポリアミン、ポリオール、過酸化物等の架橋剤によって架橋することができる。また、以上の各実施例では負極活物質として炭素材料を用いたが、アルミニウム、アルミニウム合金等をはじめとするリチウムと合金化する金属材料、黒鉛類似化合物、あるいは金属リチウム、リチウム合金などリチウムを可逆的に吸収放出することのできる材料を用いても同様の結果が得られる。正極活物質についても、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 を例に挙げて説明したが、これら化合物の遷移元素をB、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Al、In、Nb、Mo、W、Y、Rhで置換した場合にも効果が得られる。前記化合物中の遷移元素を他元素で一部置換した場合でも、無置換の場合の性質は有しており、この傾向が強いものほど本発明の効果は大きい。

【0049】なお、本発明は、式 $\text{Li}_x(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)_y\text{O}_4$ (M はB、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Al、In、Nb、Mo、W、YおよびRhよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、 $0.05 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$) で表される化合物を活物質とする正極に適用することもできる。さらに、用いる非水電解液についても、上記実施例では電解質塩として六フッ化リン酸リチウムを、電解液の溶媒としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを用いたがこれに限定されるものではなく、電解質塩として過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホ酸リチウムをはじめとする他の電解質塩を、溶媒としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタン、 γ ブチロラクトン、ジオキソラン、テトラヒドロフラ

10

20

30

ン、メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等をはじめとするリチウム二次電池に用いられる他の非プロトン性の溶媒を用いても同様の効果が得られる。ただし、結着剤にテトラフルオロエチレンーケタノフロロプロピレン共重合体を用いた場合については、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフランを非水電解液として用いることは好ましくない。

【0050】活物質をペースト状にするのに用いる有機溶媒としても、実施例1ではキシレンとシクロヘキサンの混合物を、実施例2ではメチルイソブチルケトン、テトラヒドロフランを用いたが、これら以外のトルエン、酢酸メチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドをはじめとする各種溶媒の中からペースト状にすることが可能な有機溶媒を単独もしくは混合して用いることができる。正極合剤の混合比としては、実施例中では正極活物質と導電剤と結着剤の重量比が100:3:4としたが、正極活物質量は全体の70%以上、結着剤量は全体の0.5~10%程度であることが好ましい。正極活物質量が少なすぎると正極の重量当たり、体積当たりの容量が低下してしまう。また、結着剤量についても多すぎると集電を妨げて容量低下を招き、少ない場合には極板の強度が弱くなり特性の低下を招くことになる。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、高容量で、保存による劣化の少ない非水電解質二次電池用正極を得ることができる。

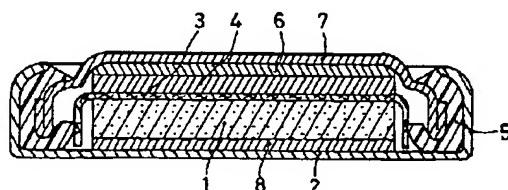
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の電池の縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 4 負極
- 5 ガスケット
- 6 負極集電体
- 7 封口板
- 8 正極集電体

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 村田 年秀
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 豊口 ▲吉▼徳
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)

JP Patent Kokai 8-31408

[Claim 1]

A positive electrode for a non-aqueous electrolyte lithium secondary battery, which comprises a positive electrode active material composed of a compound represented by the general formula $\text{Li}_x\text{A}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (where A represents at least one transition element selected from the group consisting of Mn, Co, and Ni, M represents at least one element selected from the group consisting of B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, Y, and Rh, $0.05 \leq x \leq 1.1$, and $0 \leq y \leq 0.5$), a binder, a conductive agent, and a current collector, wherein

said binder is polymers selected from the group consisting of a copolymer comprising a tetrafluoroethylene unit and a hexafluoropropylene unit, a copolymer comprising a vinylidene fluoride unit, a copolymer comprising a propylene unit and a tetrafluoroethylene unit, and a polymer comprising a trifluoropropylmethylsiloxane unit.

[Claim 3]

A method of manufacturing a positive electrode for a non-aqueous electrolyte lithium secondary battery, which comprises the steps of:

mixing a positive electrode active material composed of a compound represented by the general formula $\text{Li}_x\text{A}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (where A represents at least one transition element selected from the group consisting of Mn, Co, and Ni, M represents at least one element selected from the group consisting of B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, Y, and Rh, $0.05 \leq x \leq 1.1$, and $0 \leq y \leq 0.5$), a binder selected from the group consisting of a copolymer comprising a tetrafluoroethylene unit and a hexafluoropropylene unit, a copolymer comprising a vinylidene fluoride unit, a copolymer comprising a propylene unit and a tetrafluororthylene unit and a polymer comprising a trifluoropropylmethylsiloxane unit, a conductive agent, and an organic solvent for dispersing or dissolving said binder so as to prepare a paste-like active material mixture, and

applying said paste-like active material mixture onto a current collector and drying the obtained combination.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Claim 4]

A method of manufacturing a positive electrode for a non-aqueous electrolyte lithium secondary battery, which comprises the steps of:

mixing a positive electrode active material composed of a compound represented by the general formula $\text{Li}_x\text{A}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (where A represents at least one transition element selected from the group consisting of Mn, Co, and Ni, M represents at least one element selected from the group consisting of B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, Y, and Rh, $0.05 \leq x \leq 1.1$, and $0 \leq y \leq 0.5$), a binder comprising a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, a conductive agent, and an organic solvent for dispersing said binder so as to prepare a paste-like active material mixture, and

applying said paste-like active material mixture onto a current collector and drying the obtained combination.

[Claim 5]

A method of manufacturing a positive electrode for a non-aqueous electrolyte lithium secondary battery, which comprises the steps of:

mixing a positive electrode active material composed of a compound represented by the general formula $\text{Li}_x\text{A}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (where A represents at least one transition element selected from the group consisting of Mn, Co, and Ni, M represents at least one element selected from the group consisting of B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, Y, and Rh, $0.05 \leq x \leq 1.1$, and $0 \leq y \leq 0.5$), a binder selected from the group consisting of a copolymer comprising a vinylidene fluoride unit, a copolymer comprising a propylene unit and a tetrafluororthylene unit, and a polymer comprising a trifluoropropylmethylsiloxane unit, a cross-linking agent for said binder, a conductive agent, and an organic solvent for dissolving said binder so as to prepare a paste-like active material mixture, and

applying said paste-like active material mixture onto a current collector and heating the obtained combination so as to cross-link said binder.

THIS PAGE BLANK (USPTO)